

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B65D23/08 B29C67/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B65D B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 32 664 A (SCHOTT GLASWERKE) 26 February 1998 (1998-02-26) cited in the application the whole document ---	1-5, 15
A	EP 0 549 095 A (EXCEL INDUSTRIES) 30 June 1993 (1993-06-30) abstract; figures ---	1, 6, 15, 16
A	EP 0 780 315 A (VERRERIES SOUCHON NEUVESEL) 25 June 1997 (1997-06-25) the whole document ---	1, 6, 15, 16
A	US 3 877 969 A (TATSUMI ET AL) 15 April 1975 (1975-04-15) abstract; figures -----	1, 6, 15, 16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2001

Date of mailing of the international search report

14/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fac (+31-70) 340-3016

Authorized officer:

Gino, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 00/08224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B65D23/08 B29C67/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B65D B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 32 664 A (SCHOTT GLASWERKE) 26 February 1998 (1998-02-26) cited in the application the whole document	1-5, 15
A	EP 0 549 095 A (EXCEL INDUSTRIES) 30 June 1993 (1993-06-30) abstract; figures	1, 6, 15, 16
A	EP 0 780 315 A (VERRERIES SOUCHON NEUVESEL) 25 June 1997 (1997-06-25) the whole document	1, 6, 15, 16
A	US 3 877 969 A (TATSUMI ET AL) 15 April 1975 (1975-04-15) abstract; figures	1, 6, 15, 16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2001

Date of mailing of the international search report

14/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gino, C

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts p1272 wo	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08224	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/08/2000
	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27/08/1999
Anmelder SCHOTT GLAS et al.	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

VERSCHLIESS BARER GLASBEHÄLTER MIT EINEM GESPRITZTEN KUNSTSTOFFÜBERZUG UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 2

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08224

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B65D23/08 B29C67/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B65D B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 32 664 A (SCHOTT GLASWERKE) 26. Februar 1998 (1998-02-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-5, 15
A	EP 0 549 095 A (EXCEL INDUSTRIES) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Zusammenfassung; Abbildungen ---	1, 6, 15, 16
A	EP 0 780 315 A (VERRERIES SOUCHON NEUVESEL) 25. Juni 1997 (1997-06-25) das ganze Dokument ---	1, 6, 15, 16
A	US 3 877 969 A (TATSUMI ET AL) 15. April 1975 (1975-04-15) Zusammenfassung; Abbildungen -----	1, 6, 15, 16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gino, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08224

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19632664 A	26-02-1998	DE 29614564 U	14-11-1996
		DE 59701997 D	17-08-2000
		EP 0825127 A	25-02-1998
		US 5979714 A	09-11-1999
EP 549095 A	30-06-1993	US 5236650 A	17-08-1993
EP 780315 A	25-06-1997	FR 2742746 A	27-06-1997
US 3877969 A	15-04-1975	JP 1077176 C	25-12-1981
		JP 49029311 A	15-03-1974
		JP 56018548 B	30-04-1981
		CA 1015617 A	16-08-1977
		DE 2336293 A	31-01-1974
		FR 2192948 A	15-02-1974
		GB 1385141 A	26-02-1975

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08224

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19632664	A	26-02-1998	DE 29614564 U	14-11-1996
			DE 59701997 D	17-08-2000
			EP 0825127 A	25-02-1998
			US 5979714 A	09-11-1999
EP 549095	A	30-06-1993	US 5236650 A	17-08-1993
EP 780315	A	25-06-1997	FR 2742746 A	27-06-1997
US 3877969	A	15-04-1975	JP 1077176 C	25-12-1981
			JP 49029311 A	15-03-1974
			JP 56018548 B	30-04-1981
			CA 1015617 A	16-08-1977
			DE 2336293 A	31-01-1974
			FR 2192948 A	15-02-1974
			GB 1385141 A	26-02-1975

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 23 JUL 2001

WIPO

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 4


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts p1272 wo	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08224	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 27/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B65D23/08		
Anmelder SCHOTT GLAS et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 02/02/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 19.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Janc, G Tel. Nr. +49 89 2399 2553 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-19 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1,2 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08224

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

V: Der nachgewiesene Stand der Technik gibt keinen Hinweis auf die gekennzeichnete Glasbehälterüberzugstechnik bzw. die dadurch erhaltenen Behälter.

VII: Die Ansprüche sind nicht in der zweiteiligen Form angefaßt und enthalten keine Bezugszeichen - Regel 6.3b und 6.2b PCT.

Die Unteransprüche sind weitgehend nicht durch die Beschreibung gedeckt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

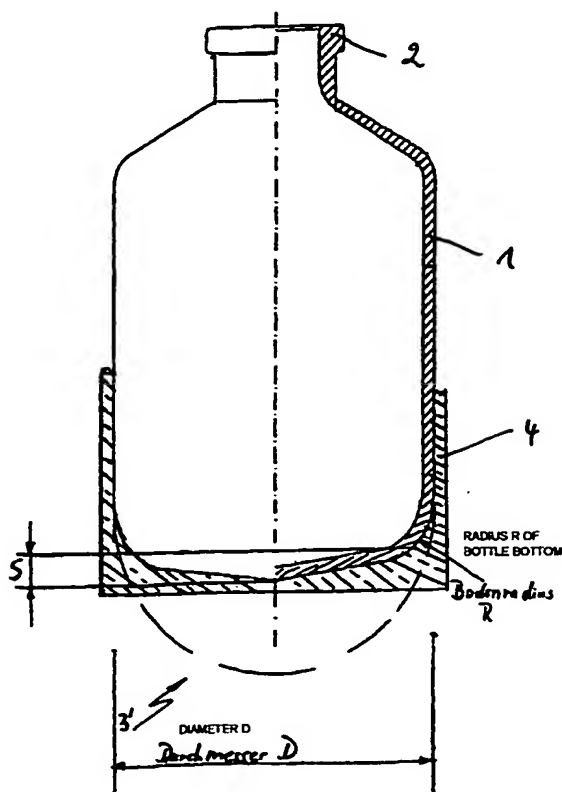
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/15984 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B65D 23/08, (71) Anmelder (nur für AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
B29C 67/24
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08224
- (22) Internationales Anmeldedatum: 23. August 2000 (23.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 40 706.1 27. August 1999 (27.08.1999) DE
- (71) Anmelder (nur für JP): CARL-ZEISS-STIFTUNG [DE/DE]; 91719 Heidenheim/Brenz (DE).
- (71) Anmelder (nur für GB): CARL-ZEISS-STIFTUNG trading as SCHOTT GLAS [—/DE]; Hattenbergstraße 10, 55122 Mainz (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOMMER, Martin [DE/DE]; Am Sportfeld 12c, 55437 Ockenheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CLOSEABLE GLASS CONTAINER COMPRISING A PLASTIC COATING APPLIED BY INJECTION MOLDING AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: VERSCHLIESSBARER GLASBEHÄLTER MIT EINEM GESPRITZTEN KUNSTSTOFFÜBERZUG UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



(57) Abstract: Such closeable containers are, for example, glass bottles having a tapered neck part. The container can be filled under pressure with a propellant and with a preferably medically active substance that can be sprayed as an aerosol, and the opening thereof can be closed by a dosing valve. In addition, the container comprises a plastic coating (4) which is applied around the same by injection molding and which serves to protect against shattering or splintering thus preventing injury to people when the container is damaged. In order to lower the rate of breakage while applying the coating by injection molding around the container and to permit an autoclaving at high temperatures, the plastic coating (4) is comprised of at least one reactively cross-linking plastic that can be thermally plasticized and is applied by means of injection molding according to reaction injection molding techniques.

(57) Zusammenfassung: Derartige verschließbare Behälter sind beispielsweise Glasflaschen mit einem verjüngtem Halsteil, das unter Druck mit einer als Aerosol versprühbaren, vorzugsweise medizinisch wirksamen Substanz und einem Treibmittel befüllbar ist und dessen Öffnung mit einem Dosierventil verschließbar ist, und das einen umspritzten Kunststoffüberzug (4) als Berst- und Splitterschutz aufweist, damit im Schadensfall Personen nicht verletzt werden. Zur Erniedrigung der Bruchrate beim Umspritzen des Behälters und zur Befähigung des Autoklavierens bei hohen Temperaturen besteht der Kunststoffüberzug (4) aus mindestens einem reaktiv vernetzenden, thermisch plastifizierbarem Kunststoff

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/15984 A1



FABIAN, Artur [DE/DE]; Tranjanstraße 16, 55131 Mainz (DE). BORENS, Manfred [DE/DE]; Obere Talstraße 15, 55286 Wörrstadt (DE). HEINZ, Jochen [DE/DE]; Hauptstraße 48, 55578 Vendersheim (DE). SPALLEK, Michael [—/DE]; Stauferring 25, 55218 Ingelheim (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

- (74) Anwälte: FUCHS, Jürgen, H. usw.; Abraham-Lincoln-Straße 7, 65189 Wiesbaden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Verschließbarer Glasbehälter mit einem umspritzten
Kunststoffüberzug und Verfahren zu seiner Herstellung**

Die Erfindung bezieht sich auf einen verschließbaren Glasbehälter, mit einem umspritzten Kunststoffüberzug gemäß den Merkmalen des Oberbegriffes des Anspruches 1.

Die Erfindung bezieht sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung des umspritzten Behälters.

Derartige umspritzte Glasbehälter werden insbesondere für medizinische Zwecke verwendet, finden aber auch für kosmetische Zwecke oder zum Aufbewahren von Nahrungsmitteln und Getränken Anwendung. Durch diese Kunststoffüberzüge soll z.B. erreicht werden, daß Glasbruchstücke zusammengehalten werden, falls der überzogene Glasbehälter zu Bruch geht. Der Kunststoff-Überzug dient damit auch als Berst- und/oder Splitterschutz.

Glasbehältnisse verschiedener Gattung mit einem Kunststoff-Überzug, der auf unterschiedliche Weise mit den unterschiedlichsten Kunststoffen aufgebracht wird, sind durch zahlreiche Druckschriften bekanntgeworden.

Durch die DE-OS 24 31 952 ist es bekannt, Glasflaschen mit einem Kunststoff zu beschichten, der aus einem duroplastischen Harz besteht, der vor seiner Anwendung weichgemacht wird, entweder durch innere Weichmacher, d.h. durch Stoffe, die während der Herstellung des duroplastischen Kunststoffes mitreagieren und dadurch zum Bestandteil des Harzes werden, oder durch äußere Weichmacher, die dem fertigen Harz in geeigneter Weise zugemischt werden. Das weichgemachte duroplastische Harz liegt als Beschichtungspulver

vor, wird auf eine vorgegebene Korngröße gemahlen und danach elektrostatisch auf die Flaschen aufgetragen. Das Aufbringen des Pulvers kann auch durch Tauchen in ein Wirbelbett bzw. in ein elektrostatisches Wirbelbett erfolgen. Die aufgebrachte Schicht wird dann ausgehärtet, vorzugsweise in einem Infrarot-Ofen. In diesem bekannten Fall erfolgt daher die Beschichtung der Flaschen durch die Methode der Pulverbeschichtung auf Duroplastbasis, die keine exakten Kontur der umspritzten Flaschen erlaubt, wie es z.B. bei der Formung des Bodenteils im Hinblick auf die Standfestigkeit der Glasflasche notwendig ist, und die auch relativ aufwendig ist.

Das weichgemachte duroplastische Harz ist ferner nicht durch die Technik des Spritzgießens auf die Glasflaschen aufbringbar, da bei dieser Technik eine Kunststoff-Formmasse vorliegen muß, die unter Wärmeeinwirkung plastisch erweichbar ist, um danach in das Spritzwerkzeug verpreßt werden zu können. Duroplaste sind jedoch definitionsgemäß nicht thermisch plastifizierbar.

Soweit bei den Publikationen zum Stand der Technik Glasbehältnisse konkretisiert sind, werden typischerweise Bierflaschen, Mineralwasserflaschen, Kosmetikbehälter und dergl. genannt. Daneben wird das Prinzip des Umspritzens von Glasbehältern auch bei einer speziellen Gattung von Behältnissen, nämlich verschließbaren medizinischen Behältern, die einem relativ hohen Druck ausgesetzt sind, insbesondere von Druckbehältern, die mit medizinisch wirksamen Substanzen und einem Treibmittel unter Druck befüllbar sind und deren Öffnung mit einem Abgabeorgan, insbesondere Dosierventil, verschließbar ist, angewendet. In Verbindung mit einem Abgabekopf, welcher mit dem Abgabeorgan so zusammenwirkt, daß beim Pressen beider Teile gegeneinander das Abgabeorgan betätigt wird und eine bestimmte Menge der medizinisch wirksamen Substanz als Aerosol aus einer Sprühöffnung austritt, dienen diese Produkte als Applikator für medizinische Anwendungen, insbesondere bei Asthmatikern und anderen Bronchialleiden.

Es ist bekannt, für derartige Applikatoren Druckbehälter aus metallischen Werkstoffen einzusetzen. Der Berst- und/oder Splitterschutz wird bei solchen Druckbehältern durch die diesbezüglich vorteilhaften Eigenschaften des ausgewählten Materials (hohe Zähigkeit, hohe Festigkeit) bewirkt.

Nachteilig an diesen Druckbehältern ist jedoch, daß der nicht transparente Druckbehälter keine visuelle Ermittlung der in ihm noch vorhandenen Restmenge an abzugebender Substanz zuläßt. Dies ist von besonderem Nachteil bei der Verabreichung von Inhalationspräparaten, die vielfach den Charakter einer Notfallmedikation besitzen (z.B. Asthmapräparate). Ohne visuelle Kontrolle besteht die Gefahr, daß der Druckbehälter im Notfall leer ist.

Durch die DE-AS 11 08 383 ist auch ein Druckbehälter in Form von Glasfläschchen bekannt geworden. Das Aufnahmevolumen des Fläschchens kann 5-50 ml betragen. Am oberen Ende des Fläschchens befindet sich die Austrittsöffnung. Diese wird in der Regel durch Einpressen und/oder Aufbördeln des Abgabeorgans auf den Druckbehälter, beispielsweise eines Dosierventils, mit einer nach oben ragenden meist zylindrischen Kanüle, vielfach unter Verwendung einer elastischen Dichtung zwischen Kopf und Dosierventil, verschlossen. Der Druckbehälter ist dabei einem relativ hohen Innendruck ausgesetzt.

Der bekannte Druckbehälter aus Glas ist mit einer aufgesprühten oder getauchten Beschichtung aus einem transparenten Kunststoff belegt, mit Ausnahme des Randes, auf den das Dosierventil aufgecrimpt ist. Diese Beschichtung besteht aus einem flexiblen Weichkunststoff, z.B. PVC, mit hoher Dehnung. Die hohe Dehnung ist wichtig, da im Berstfall des Glasbehälters der hohe Innendruck auf den Weichkunststoff einwirkt. Würde der Weichkunststoff nicht durch eine Verformung der Beschichtung, d.h. durch eine Volumenänderung des Beschichtungsmantels, dem Druck nachgeben

können, wäre mit einer plötzlichen Zerstörung des Weichkunststoffes durch chemischen Angriff zu rechnen.

Dieser bekannte Druckbehälter hat an sich den Vorteil, daß er, da sowohl der Druckbehälter aus einem transparenten Material (Glas) besteht als auch die Kunststoff-Umhüllung transparent ist, eine visuelle Ermittlung der Restmenge an abzugebender Substanz ermöglicht.

Nachteilig an dem bekannten Druckbehälter ist jedoch, daß der transparente Druckbehälter aus Glas trotz Beschichtung mit einem Kunststoff im Explosionsfall, z.B. durch unsachgemäße Handhabung, nicht sicher genug ist, da eine Beschichtung im Bereich des Dosierventils nicht erfolgt bzw. generell im Berstfall die Kunststoff-Umhüllung sich ballonartig aufblähen und platzen kann, wodurch Teile des Glasbehälters geschoßartig in die Umgebung geschleudert werden, insbesondere auch das Dosierventil, das sich von dem Rand, auf dem es aufgecrimpt war, lösen kann.

Im Rahmen der Fertigung des endgültigen Druckbehälters wird die Berst- und Splitterschutzschicht aus Kunststoff auf möglichst einfache Weise direkt auf den Glas-Druckbehälter aufgebracht, d.h. nicht durch Tauchen oder Sprühen, indem dieser in einem Spritzgußwerkzeug mit einem extrudierten Kunststoff umgeben wird. Eine derartige Konzeption ist durch die FR 2 631 581 B1 bekanntgeworden. Diese Schrift beschreibt ein Glasfläschchen mit einem verjüngten Halsteil, das unter Druck mit einer als Aerosol versprühbaren Substanz und einem Treibmittel befüllbar ist, dessen Öffnung mit einem Abgabeorgan verschließbar ist und das mit einem Kunststoffüberzug umspritzt ist.

Im bekannten Fall besteht der Glas-Druckbehälter aus einem Fläschchen mit einem zylindrischen Halsteil, wobei die Spritzgußform so konzipiert ist, daß auch das Halsteil bündig mit der Fläschchenöffnung mit dem Kunststoff umspritzt wird. Bei einer derartigen Ausbildung des Halsteiles des

Glasfläschchens ist jedoch das sichere Aufbringen des Abgabeorgans, des Dosierventils, nicht unproblematisch. Der Kunststoffüberzug umgibt ferner das Glasfläschchen vollständig. Im Berstfall kann dabei der Überzug sich partiell aufblähen und platzen und somit seine Berst- und Splitterschutzeigenschaft verlieren. Über die Art des Kunststoffmaterials ist weiterhin in der vorgenannten Schrift keine Aussage gemacht; sie wird danach nicht als funktionell wesentlich angesehen.

Ein weiteres Beispiel für die vorgenannte Konzeption ist durch die DE 196 32 664 A1 bekannt geworden. Sie zeigt ein Glasfläschchen mit einem verjüngten Halsteil, das unter Druck mit einer als Aerosol versprühbaren Substanz und einem Treibmittel befüllbar ist, dessen Öffnung mit einem Abgabeorgan verschließbar ist und das mit einem Kunststoffüberzug umspritzt ist, sowie das so ausgebildet ist, daß eine sichere Aufbringung des Abgabeorgans sowie eine Reduzierung der Wandstärke des Glasfläschchens möglich ist und andererseits der Berst- und Splitterschutz gegenüber dem aus der FR-Schrift bekannten Behälter beträchtlich erhöht wird. Dieses bekannte Fläschchen weist dazu folgende Merkmale auf:

- das Halsteil besitzt öffnungsseitig einen wulstartigen Abschlußrand zum mechanischen Aufbringen des Abgabeorgans, der ebenfalls mit dem Kunststoffüberzug umspritzt ist,
- in dem umspritzten Kunststoffüberzug des Glaskörpers sind mehrere lochartige Druckausgleichsöffnungen ausgeformt,
- der Überzug besteht aus einem elastischen Kunststoffmaterial mit ausgeprägt hoher Schwindung und ist auf dem Glasfläschchen aufgeschrumpft.

Durch den wulstartigen Abschlußrand ist eine sichere und dauerhafte mechanische Aufbringung des Abgabeorgans möglich. Da der Kunststoffüberzug auch den Abschlußglasrand mit einschließt, wird das

Abgabeorgan auch bei einem Bersten des Glaskörpers noch mechanisch gehalten, was den Berstschutz erhöht. Durch die Druckausgleichsöffnungen wird verhindert, daß sich der Kunststoffüberzug aufblähen und platzen kann, was ebenfalls den Berst- und Splitterschutz beachtlich erhöht.

Im Berstfall können die eingefüllte Substanz und das Treibmittel durch diese Druckausgleichsöffnungen entweichen. Dadurch, daß der Glasbehälterinhalt austreten kann, ist weiterhin die Gefahr eines chemischen Angriffes durch die eingefüllte Substanz auf das Überzugsmaterial beispielsweise durch Spannungsrißkorrosion, und damit die Berstgefahr weiter vermindert.

Durch die Verwendung eines elastischen Kunststoffmaterials mit ausgeprägt hoher Schwindung (Schrumpfung) wurde dabei gefunden, daß die Druckbelastbarkeit des umspritzten Glasfläschchens um ein Vielfaches höher liegt als die Druckbelastbarkeit des reinen Glasfläschchens. Dieser Effekt erlaubt eine dünnere Wandstärke des Glasfläschchens. Die Elastizität des Kunststoffmaterials gleicht dabei den Schrumpf aus.

Von einem derartigen Glasbehälter geht die Erfindung aus.

Im bekannten Fall werden speziell gestaltete Glasfläschchen, sogenannte Glasinlets, im konventionellen Spritzgießverfahren mit einem transparenten Kunststoff ummantelt. Da beim konventionellen Spritzgießen typischerweise als Kunststoffmaterial relativ zähflüssige Thermoplaste verwendet werden, entstehen beim Spritzgießen sehr hohe Einspritzdrücke (ca. 300 bar), die das Glasinlet leicht zerstören können. Durch diese Zerstörung entsteht ein hoher Anteil an Ausschuß. Außerdem wird die Produktivität einer Produktionsanlage stark herabgesetzt. Deswegen sind auch einer Herabsetzung der Wandstärke der Glasinlets Grenzen gesetzt. Entsprechendes gilt für Inlets aus einem thermolabilem Kunststoff, insbesondere einem Thermoplast-Material.

Ferner sind die bekannten umspritzten Glasbehälter nicht durch Autoklavieren mittels Heißdampf bei 121° C für die Dauer von 20 min sterilisierbar. Eine derartige Sterilisationsmethode wird jedoch typischerweise bei Behältern für medizinische Zwecke gefordert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den eingangs bezeichneten verschließbaren Glasbehälter, der mit einem Kunststoffüberzug umspritzt ist, so auszubilden sowie das Verfahren zu seiner Herstellung so zu führen, daß trotz geringer Wandstärke des Glasbehälters der Ausschuß beim Umspritzen beachtlich herabgesetzt werden kann sowie der umspritzte Behälter hohen Temperaturen, z.B. beim Sterilisieren durch Heißdampf, ausgesetzt werden kann.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt hinsichtlich des verschließbaren Glasbehälters erfindungsgemäß dadurch, daß der Kunststoff-Überzug aus mindestens einem reaktiv vernetzenden, thermisch plastifizierbarem Kunststoff besteht und im Wege des Spritzgießens nach der Reaktionsspritzguß-Technik aufgebracht ist.

Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung dieses Glasbehälters mit einem umspritzten Kunststoffüberzug ausgebildet als Glasfläschchen gelingt die Lösung der Aufgabe gemäß der Erfindung mit den Schritten:

- Herstellen des kompletten Glasfläschchens mit Bodenteil, zylindrischem Mantelteil, verjüngtem Halsteil einschließlich wulstartigem Abschlußrand gemäß konventioneller Glas-Technologie,
- Umspritzen des kompletten Fläschchens in einer Form mit mindestens einem reaktiv vernetzenden thermisch plastifizierbarem Kunststoff mittels des Reaktionsspritzguß-Verfahrens.

Bei dem erfindungsgemäßen Einsatz des Reaktionsspritzguß-Verfahrens (RIM-Verfahren) wird mindestens ein im Vergleich zu Polymeren niedrig viskoser reaktiv vernetzender Kunststoff, z.B. ein Reaktions-Harz in einer Form um das Einlegeteil, den Glasbehälter, bei relativ niedrigen Einspritzdrücken (unter 10 bar) und relativ niedrigen Formtemperaturen eingespritzt.

Da nur ein geringer Einspritzdruck notwendig ist, kann die Wandstärke der Behälter herabgesetzt werden und dennoch der Ausschuß verringert werden. Ferner können die verwendeten reaktiv vernetzenden Kunststoffe höheren Temperaturen als die typischerweise beim konventionellen Spritzgießen eingesetzten Thermoplaste, wie PP, PE, PET, PS, ausgesetzt werden, wodurch die umspritzten Behälter mittels Heißdampf im Autoklaven sterilisierbar sind. Die niedrigen Formtemperaturen erlauben grundsätzlich auch die Verwendung von Inlets aus einem thermolabilen Kunststoff.

Besondere Vorteile werden gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung erzielt mit einem Behälter ausgebildet als Glasfläschchen, das unter Druck mit einer als Aerosol versprühbaren Substanz und einem Treibmittel befüllbar ist, das ein verjüngtes Halsteil mit einem öffnungsseitig angeformten wulstartigen Abschlußrand zum mechanischen Anbringen eines Abgabeorgans, mit dem die Öffnung des Glasfläschchens verschließbar ist, besitzt, und das von dem Kunststoffüberzug derart umhüllt ist, daß dieser auch den wulstartigen Abschlußrand umfaßt. Derartige Glasfläschchen kommen in verschiedenen Ausbaustufen in den Handel. In der Grundform wird das Glasfläschchen ohne montiertes Abgabeorgan geliefert. Es ist auch die Lieferform mit aufgebrachtem Abgabeorgan denkbar. Dabei kann das Glasfläschchen sowohl befüllt als auch unbefüllt sein. Alle diese Handelsformen verwenden jedoch das erfindungsgemäße Fläschchen und werden daher vom Schutz erfaßt.

Durch den Einsatz des RIM-Verfahrens läßt sich auch der gesamte Produktionsprozeß zur Herstellung des ummantelten Behälters, der unter Druck

mit einer als Aerosol versprühbaren Substanz und einem Treibmittel befüllbar ist (sogenannte Aerosol-Container), vereinfachen. Beispielsweise ergeben sich folgende Möglichkeiten:

Durch die Zufuhr von unterschiedlichen Materialien an unterschiedlichen Stellen der Form kann die Materialhärte im Bereich des Behälterkopfes gezielt erhöht werden, um die Qualität der Vercrimpung mit einem Dosierventil zu verbessern. Die Materialeigenschaften im Mantelbereich des Behälters können für die Funktion "Splitterbindung" optimiert werden.

Mit dem RIM-Verfahren können auch Behälter, die bereits mit einem Ventil verschlossen sind, nachträglich mit einem Kunststoffmantel umgeben werden. Dies wird möglich, weil die Formtemperaturen im RIM-Verfahren sehr viel niedriger sein können als im konventionellen Spritzgußverfahren und im Rahmen des RIM-Verfahrens das Ventil nicht durch zu hohe Temperaturen beschädigt werden kann. Auch sind die mechanischen Kräfte beim Einspritzen kleiner, was ebenfalls die Wahrscheinlichkeit einer Ventilschädigung herabsetzt.

Die Anwendung des RIM-Verfahrens ermöglicht außerdem wegen der niedrigeren mechanischen Belastung während der Ummantelung, den Einsatz dünnerer Glasinlets, deren Wandstärke im Bereich von 0,7 - 1 mm bei Mantelstärken des Kunststoffes im Bereich von 1 - 2 mm liegt, so daß mit diesem Verfahren gezielt Druckgas-Packungen für den Einsatz in Applikations-Devices (bsp. Injektions-Pen-Systemen) hergestellt werden können.

Auch läßt sich die Beschichtung nach dem RIM-Verfahren wirtschaftlicher durchführen. Zum einen sind schnellere Prozeßzeiten möglich, was den Durchsatz erhöht, zum anderen sind die Formen weniger aufwendig, was auch eine wirtschaftliche Fertigung von kleiner Stückzahl zur Folge hat.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch den Einsatz von reaktiven Polyurethan-Systemen im RIM-Verfahren eine Vorkonditionierung der Außenfläche des Glasinlets zur Erreichung eines optimalen Splitterschutzes nicht nötig wird.

Beim Einsatz von Thermoplasten, die im konventionellen Spritzgußverfahren aufgebracht werden, muß beispielsweise durch gesonderte Prozeßschritte Sorge getragen werden, daß, wie in der zitierten DE 196 32 664 A1 beschrieben, die Verbindung zwischen Kunststoff und Glasoberfläche nur sehr schwach ist, damit im Fall des Behälterbruches Risse im Glasinlet sich nicht in den Kunststoffmantel hinein fortpflanzen können. Bei der Anwendung von reaktiven Polyuretan-Systemen nach dem RIM-Verfahren ist die splitterbindende Wirkung unabhängig von der Belastbarkeit der Verbindung zwischen Glas und Kunststoffmantel, so daß vorgenannte Prozeßschritte entfallen können.

Im RIM-Verfahren können Bauteile, die mechanisch und thermisch nur gering belastet werden dürfen, umspritzt werden. Hierdurch entstehen weitere Möglichkeiten zur Herstellung von Druckgas-Packungen für Applikationssysteme.

Typischerweise besitzen Aerosol-Container, eine bevorzugte Anwendung des erfindungsgemäßen Behälters, die Gestalt eines Glasfläschchens mit einem Volumen zwischen 5 ml und 125 ml.

Durch Einsatz des RIM-Verfahrens können auch Glasbehälter beschichtet werden, die ein Volumen von mehr als 125 ml bis hin zu 2000 ml haben.

Dadurch kann erreicht werden, daß auch diese Behälter die Anforderungen der TRG 300 an Druckgaspackungen erfüllen.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen entsteht die Möglichkeit Gefäße herzustellen, in denen Flüssigkeiten eingeschlossen sicher durch Heißdampf sterilisiert werden können (bei 121° C oder bei 134° C). Bei diesen Sterilisationsbedingungen entstehen in dem verschlossenen Gefäß hohe Drücke, die an sich zur Zerstörung des Gefäßes führen würden. Aktuelle Laborglasflaschen dürfen daher bei einem solchen Sterilisationsprozeß nicht fest verschlossen werden, damit ein Druckausgleich möglich ist. Die im RIM-Verfahren aufgebraute Kunststoffschale erlaubt es jedoch, das Glasinlet auf Überdruckbeständigkeit hin zu optimieren und sorgt im praktischen Gebrauch für Sicherheit im Fall eines Glasbruches.

Weiterhin lassen sich thermolabile Inlets (bsp. Thermoplaste) beschichten.

Das Reaktionsspritzguß-Verfahren ist an sich bekannt, und wird beispielsweise in dem Buch:

"Saschtiing, Hansjürgen. Kunststoff Taschenbuch,
24. Ausg., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1989,
ISBN 3-446-15385-3"

beschrieben, wobei verschiedene Verfahrensvarianten bekannt sind.

Als reaktiv vernetzende Kunststoffe sind insbesondere Polyurethan-, Polyamin- und Polyurea-Systeme sowie Reaktionsharze bekannt. Wegen Einzelheiten wird auf das Buch

"Domininghaus, Hans. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften,
4. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1992"

verwiesen.

Die beschriebenen umspritzten Glasbehälter, die Glasinlets, werden vorzugsweise im Medizinbereich angewendet. Sie können dabei verschiedene Konfigurationen haben. So zeigt die Fig. 1 in einem Teil-Längsschnitt ein Glasinlet, das mit einer als Aerosol versprühbaren medizinisch wirksamen Substanz befüllbar ist. Am Behältermantel 1 ist eine Ausflußöffnung mit einem Crimprand 2 ausgeformt, auf den ein Dosierventil aufbringbar ist. Der Boden 3 ist im Randbereich 3 a ausgeprägt gewölbt, mit einem relativ kleinflächigen ebenen Mittelteil 3 b.

Auf das Glasinlet ist nach dem Reaktionsspritzguß-Verfahren ein Kunststoffüberzug 4 aufgebracht, der in der Fig. 1 nur z.T., im vergrößerten Maßstab, angedeutet ist. Im Bodenteil 3 ist der Überzug so aufgebracht, daß über den Glasbehälter-Querschnitt eine ebene Stand-Fläche entsteht. Im oberen Teil des Behälters erstreckt sich der Überzug bis auf den Rand 2 der Ausflußöffnung, d.h. schließt den Crimprand 2 mit ein. Wegen der geringeren Formtemperaturen beim Reaktionsspritzguß-Verfahren kann allerdings auch vor dem Aufbringen des Überzuges das Dosierventil auf den Crimprand 2 aufgesetzt werden und erst danach der Überzug aufgebracht werden.

Vorzugsweise sind jedoch die Glasinlets entsprechend Fig. 2 mit einem vollständig nach außen gewölbten Boden 3' versehen, weil sie dann höheren Innen-Drücken widerstehen.

Für den Bodenradius R, den Behälterdurchmesser D und das Maß S der Außenwölbung besteht dabei vorzugsweise die nachfolgende Beziehung:

	min	max
S	1 mm	D/2
R	5 mm	D/2

Im übrigen ist das Glasinlet nach Fig. 2 analog demjenigen nach Fig. 1 geformt, weswegen auch die gleichen Bezugszeichen verwendet werden.

Anstelle eines Crimprandes können die Glasinlets auch ein DIN-Glasgewinde GL 45 K für einen Schraubverschluß besitzen.

Über den beschriebenen Medizinbereich hinaus können die Glasbehälter auch zur Aufbewahrung von versprühbaren Kosmetikprodukten und zur Aufbewahrung/Aufbereitung von Getränken eingesetzt werden.

So eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zum Ummanteln von Glasflaschen für die Herstellung von kohlesäurehaltigem Mineralwasser beim Einbringen von CO₂ in Leitungswasser. Die notwendige Druckbelastbarkeit beträgt dabei 12 bar, was einen Prüfdruck TRG 300 von 18 bar indiziert. Das Volumen der Flaschen kann typischerweise 0,5 bzw. 0,7 und 1,0 Liter betragen.

Patentansprüche

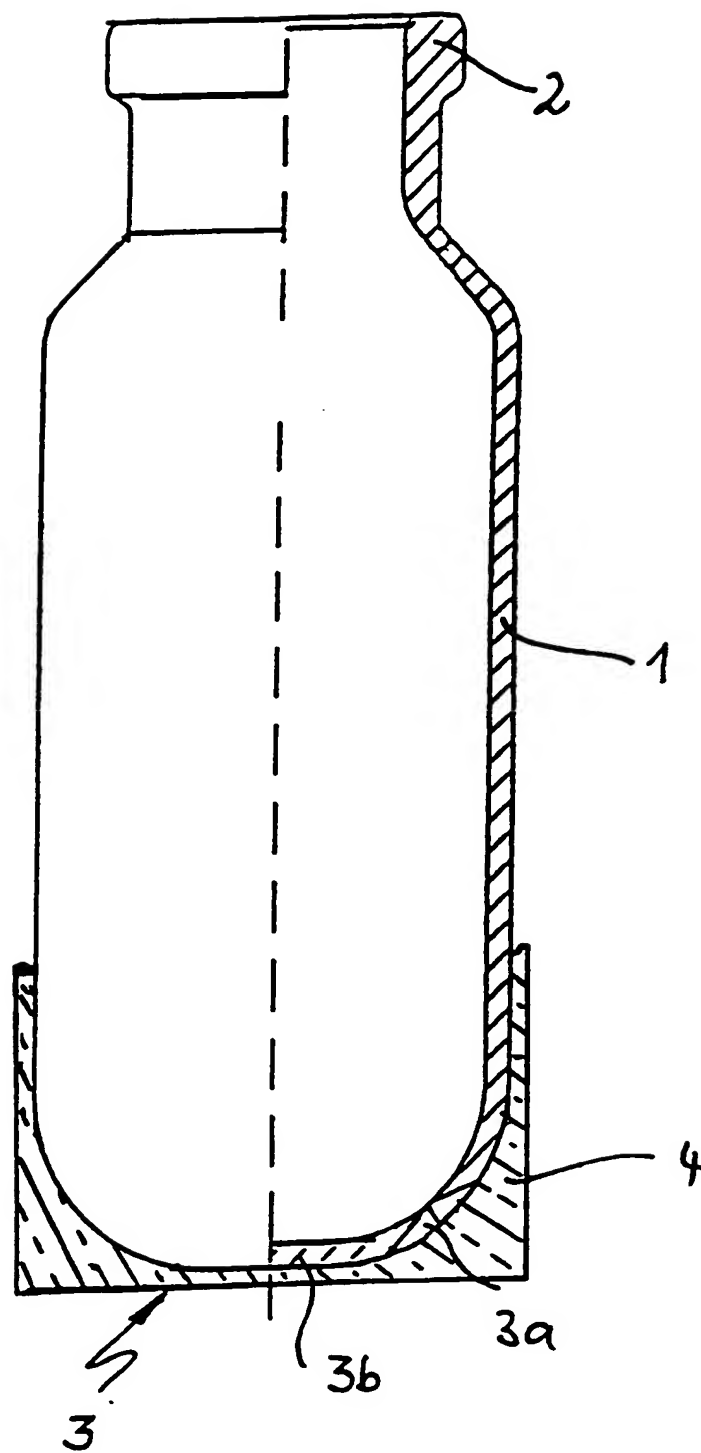
1. Verschließbarer Glasbehälter, der mit einem Kunststoffüberzug (4) umspritzt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoffüberzug (4) aus mindestens einem reaktiv vernetzendem, thermisch plastifizierbarem Kunststoff besteht und im Wege des Spritzgießens nach der Reaktionsspritzguß-Technik aufgebracht ist.
2. Behälter nach Anspruch 1, ausgebildet als Glasfläschchen, das unter Druck mit einer als Aerosol versprühbaren Substanz und einem Treibmittel befüllbar ist, das ein verjüngtes Halsteil mit einem öffnungsseitig angeformten wulstartigen Abschlußrand (2) zum mechanischen Anbringen eines Abgabeorgans, mit dem die Öffnung des Glasfläschchens verschließbar ist, besitzt, und das von dem Kunststoffüberzug derart umhüllt ist, daß dieser auch den wulstartigen Abschlußrand oder das bereits aufgebrachte Abgabeorgan umfaßt.
3. Behälter nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem umspritzten Kunststoffüberzug mehrere, vorzugsweise lochartige Druckausgleichsöffnungen ausgeformt sind.
4. Behälter nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Druckausgleichsöffnungen im Mantel des Überzuges des Behälters, vorzugsweise nahe dem Bodenbereich ausgeformt sind.
5. Behälter nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß vier Druckausgleichsöffnungen, paarweise gegenüberliegend, ausgeformt sind.
6. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoffüberzug aus einem reaktiven Polyurethan-System besteht.

7. Behälter nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wandstärke des Glasfläschchens im Bereich von 0,7 mm bis 1 mm, und sein Volumen im Bereich von 5 ml bis 125 ml liegt.
8. Behälter nach einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dicke des Kunststoffüberzuges im Bereich von 1 mm bis 2 mm liegt.
9. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dicke des Überzuges über die Behälterhöhe unterschiedlich ist.
10. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoffüberzug über die Behälterhöhe aus unterschiedlichen reaktiv vernetzenden Kunststoffen besteht.
11. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoffüberzug zumindest in Teilen faserverstärkt ist.
12. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoffüberzug über seinen Querschnitt aus unterschiedlichen reaktiv vernetzenden Kunststoffen besteht oder so aufgebracht ist, daß die integrale Dichte über den Querschnitt variiert, jeweils mit der dichteren, festen Schicht als Außenfläche.
13. Behälter nach einem der Ansprüche 1, 6, 9, oder 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Behältervolumen im Bereich > 125 ml und ≤ 500 ml liegt.
14. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Boden (3) des Behälters nach außen gewölbt ist.

15. Verfahren zum Herstellen des Behälters nach Anspruch 2 oder einem der folgenden, mit den Verfahrensschritten:
- Herstellen des kompletten Glasfläschchens mit Bodenteil, zylindrischem Mantelteil, verjüngtem Halsteil einschließlich wulstartigem Abschlußrand gemäß konventioneller Glas-Technologie,
 - Umspritzen des kompletten Fläschchens in einer Form mit mindestens einem reaktiv vernetzenden, thermisch plastifizierbarem Kunststoff mittels des Reaktionsspritzguß-Verfahrens.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß als reaktiv vernetzender Kunststoff ein Polyurethan-System verwendet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Vorgang des Umspritzens in der Form an unterschiedlichen Stellen unterschiedliche Reaktionsharze und/oder in unterschiedlicher Stärke eingebracht werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Umspritzen des Fläschchens im unverschlossenen Zustand unter Einschluß des Abschlußrandes erfolgt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Umspritzen des Fläschchens nach Aufsetzen eines Abgabeorgans auf den Abschlußrand unter Einschluß zumindest des Befestigungsteiles des Abgabeorgans erfolgt.

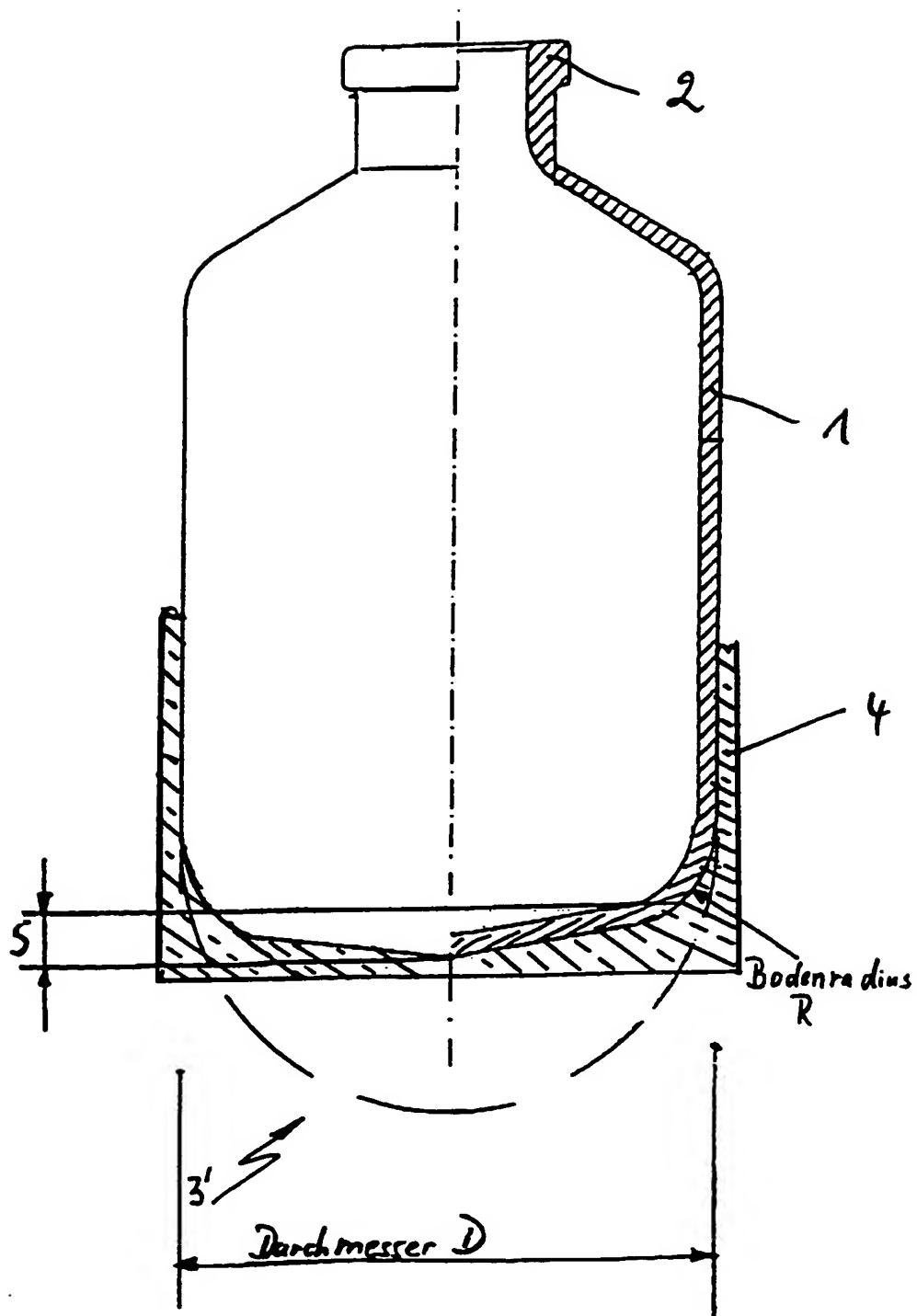
1/2

FIG.1



2/2

FIG. 2



Verschließbarer Glasbehälter mit einem umspritzten
Kunststoffüberzug und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf einen verschließbaren Glasbehälter, mit einem umspritzten Kunststoffüberzug gemäß den Merkmalen des Oberbegriffes des Anspruches 1.

Die Erfindung bezieht sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung des umspritzten Behälters.

Derartige umspritzte Glasbehälter werden insbesondere für medizinische Zwecke verwendet, finden aber auch für kosmetische Zwecke oder zum Aufbewahren von Nahrungsmitteln und Getränken Anwendung. Durch diese Kunststoffüberzüge soll z.B. erreicht werden, daß Glasbruchstücke zusammengehalten werden, falls der überzogene Glasbehälter zu Bruch geht. Der Kunststoff-Überzug dient damit auch als Berst- und/oder Splitterschutz.

Glasbehältnisse verschiedener Gattung mit einem Kunststoff-Überzug, der auf unterschiedliche Weise mit den unterschiedlichsten Kunststoffen aufgebracht wird, sind durch zahlreiche Druckschriften bekanntgeworden.

Durch die DE-OS 24 31 952 ist es bekannt, Glasflaschen mit einem Kunststoff zu beschichten, der aus einem duroplastischen Harz besteht, der vor seiner Anwendung weichgemacht wird, entweder durch innere Weichmacher, d.h. durch Stoffe, die während der Herstellung des duroplastischen Kunststoffes mitreagieren und dadurch zum Bestandteil des Harzes werden, oder durch äußere Weichmacher, die dem fertigen Harz in geeigneter Weise zugemischt werden. Das weichgemachte duroplastische Harz liegt als Beschichtungspulver

Es ist bekannt, für derartige Applikatoren Druckbehälter aus metallischen Werkstoffen einzusetzen. Der Berst- und/oder Splitterschutz wird bei solchen Druckbehältern durch die diesbezüglich vorteilhaften Eigenschaften des ausgewählten Materials (hohe Zähigkeit, hohe Festigkeit) bewirkt.

Nachteilig an diesen Druckbehältern ist jedoch, daß der nicht transparente Druckbehälter keine visuelle Ermittlung der in ihm noch vorhandenen Restmenge an abzugebender Substanz zuläßt. Dies ist von besonderem Nachteil bei der Verabreichung von Inhalationspräparaten, die vielfach den Charakter einer Notfallmedikation besitzen (z.B. Asthmapräparate). Ohne visuelle Kontrolle besteht die Gefahr, daß der Druckbehälter im Notfall leer ist.

Durch die DE-AS 11 08 383 ist auch ein Druckbehälter in Form von Glasfläschchen bekannt geworden. Das Aufnahmevolumen des Fläschchens kann 5-50 ml betragen. Am oberen Ende des Fläschchens befindet sich die Austrittsöffnung. Diese wird in der Regel durch Einpressen und/oder Aufbördeln des Abgabeorgans auf den Druckbehälter, beispielsweise eines Dosierventils, mit einer nach oben ragenden meist zylindrischen Kanüle, vielfach unter Verwendung einer elastischen Dichtung zwischen Kopf und Dosierventil, verschlossen. Der Druckbehälter ist dabei einem relativ hohen Innendruck ausgesetzt.

Der bekannte Druckbehälter aus Glas ist mit einer aufgesprühten oder getauchten Beschichtung aus einem transparenten Kunststoff belegt, mit Ausnahme des Randes, auf den das Dosierventil aufgecrimpt ist. Diese Beschichtung besteht aus einem flexiblen Weichkunststoff, z.B. PVC, mit hoher Dehnung. Die hohe Dehnung ist wichtig, da im Berstfall des Glasbehälters der hohe Innendruck auf den Weichkunststoff einwirkt. Würde der Weichkunststoff nicht durch eine Verformung der Beschichtung, d.h. durch eine Volumenänderung des Beschichtungsmantels, dem Druck nachgeben

Glasfläschchens ist jedoch das sichere Aufbringen des Abgabeorgans, des Dosierventils, nicht unproblematisch. Der Kunststoffüberzug umgibt ferner das Glasfläschchen vollständig. Im Berstfall kann dabei der Überzug sich partiell aufblähen und platzen und somit seine Berst- und Splitterschutzeigenschaft verlieren. Über die Art des Kunststoffmaterials ist weiterhin in der vorgenannten Schrift keine Aussage gemacht; sie wird danach nicht als funktionell wesentlich angesehen.

Ein weiteres Beispiel für die vorgenannte Konzeption ist durch die DE 196 32 664 A1 bekannt geworden. Sie zeigt ein Glasfläschchen mit einem verjüngten Halsteil, das unter Druck mit einer als Aerosol versprühbaren Substanz und einem Treibmittel befüllbar ist, dessen Öffnung mit einem Abgabeorgan verschließbar ist und das mit einem Kunststoffüberzug umspritzt ist, sowie das so ausgebildet ist, daß eine sichere Aufbringung des Abgabeorgans sowie eine Reduzierung der Wandstärke des Glasfläschchens möglich ist und andererseits der Berst- und Splitterschutz gegenüber dem aus der FR-Schrift bekannten Behälter beträchtlich erhöht wird. Dieses bekannte Fläschchen weist dazu folgende Merkmale auf:

- das Halsteil besitzt öffnungsseitig einen wulstartigen Abschlußrand zum mechanischen Aufbringen des Abgabeorgans, der ebenfalls mit dem Kunststoffüberzug umspritzt ist,
- in dem umspritzten Kunststoffüberzug des Glaskörpers sind mehrere lochartige Druckausgleichsöffnungen ausgeformt,
- der Überzug besteht aus einem elastischen Kunststoffmaterial mit ausgeprägt hoher Schwindung und ist auf dem Glasfläschchen aufgeschrumpft.

Durch den wulstartigen Abschlußrand ist eine sichere und dauerhafte mechanische Aufbringung des Abgabeorgans möglich. Da der Kunststoffüberzug auch den Abschlußglasrand mit einschließt, wird das

Ferner sind die bekannten umspritzten Glasbehälter nicht durch Autoklavieren mittels Heißdampf bei 121° C für die Dauer von 20 min sterilisierbar. Eine derartige Sterilisationsmethode wird jedoch typischerweise bei Behältern für medizinische Zwecke gefordert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den eingangs bezeichneten verschließbaren Glasbehälter, der mit einem Kunststoffüberzug umspritzt ist, so auszubilden sowie das Verfahren zu seiner Herstellung so zu führen, daß trotz geringer Wandstärke des Glasbehälters der Ausschuß beim Umspritzen beachtlich herabgesetzt werden kann sowie der umspritzte Behälter hohen Temperaturen, z.B. beim Sterilisieren durch Heißdampf, ausgesetzt werden kann.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt hinsichtlich des verschließbaren Glasbehälters erfindungsgemäß dadurch, daß der Kunststoff-Überzug aus mindestens einem reaktiv vernetzenden, thermisch plastifizierbarem Kunststoff besteht und im Wege des Spritzgießens nach der Reaktionsspritzguß-Technik aufgebracht ist.

Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung dieses Glasbehälters mit einem umspritzten Kunststoffüberzug ausgebildet als Glasfläschchen gelingt die Lösung der Aufgabe gemäß der Erfindung mit den Schritten:

- Herstellen des kompletten Glasfläschchens mit Bodenteil, zylindrischem Mantelteil, verjüngtem Halsteil einschließlich wulstartigem Abschlußrand gemäß konventioneller Glas-Technologie,
- Umspritzen des kompletten Fläschchens in einer Form mit mindestens einem reaktiv vernetzenden thermisch plastifizierbarem Kunststoff mittels des Reaktionsspritzguß-Verfahrens.

mit einer als Aerosol versprühbaren Substanz und einem Treibmittel befüllbar ist (sogenannte Aerosol-Container), vereinfachen. Beispielsweise ergeben sich folgende Möglichkeiten:

Durch die Zufuhr von unterschiedlichen Materialien an unterschiedlichen Stellen der Form kann die Materialhärte im Bereich des Behälterkopfes gezielt erhöht werden, um die Qualität der Verdringung mit einem Dosierventil zu verbessern. Die Materialeigenschaften im Mantelbereich des Behälters können für die Funktion "Splitterbindung" optimiert werden.

Mit dem RIM-Verfahren können auch Behälter, die bereits mit einem Ventil verschlossen sind, nachträglich mit einem Kunststoffmantel umgeben werden. Dies wird möglich, weil die Formtemperaturen im RIM-Verfahren sehr viel niedriger sein können als im konventionellen Spritzgußverfahren und im Rahmen des RIM-Verfahrens das Ventil nicht durch zu hohe Temperaturen beschädigt werden kann. Auch sind die mechanischen Kräfte beim Einspritzen kleiner, was ebenfalls die Wahrscheinlichkeit einer Ventilschädigung herabsetzt.

Die Anwendung des RIM-Verfahrens ermöglicht außerdem wegen der niedrigeren mechanischen Belastung während der Ummantelung, den Einsatz dünnerer Glasinlets, deren Wandstärke im Bereich von 0,7 - 1 mm bei Mantelstärken des Kunststoffes im Bereich von 1 - 2 mm liegt, so daß mit diesem Verfahren gezielt Druckgas-Packungen für den Einsatz in Applikations-Devices (bsp. Injektions-Pen-Systemen) hergestellt werden können.

Auch läßt sich die Beschichtung nach dem RIM-Verfahren wirtschaftlicher durchführen. Zum einen sind schnellere Prozeßzeiten möglich, was den Durchsatz erhöht, zum anderen sind die Formen weniger aufwendig, was auch eine wirtschaftliche Fertigung von kleiner Stückzahl zur Folge hat.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen entsteht die Möglichkeit Gefäße herzustellen, in denen Flüssigkeiten eingeschlossen sicher durch Heißdampf sterilisiert werden können (bei 121° C oder bei 134° C). Bei diesen Sterilisationsbedingungen entstehen in dem verschlossenen Gefäß hohe Drücke, die an sich zur Zerstörung des Gefäßes führen würden. Aktuelle Laborglasflaschen dürfen daher bei einem solchen Sterilisationsprozeß nicht fest verschlossen werden, damit ein Druckausgleich möglich ist. Die im RIM-Verfahren aufgebraute Kunststoffschale erlaubt es jedoch, das Glasinlet auf Überdruckbeständigkeit hin zu optimieren und sorgt im praktischen Gebrauch für Sicherheit im Fall eines Glasbruches.

Weiterhin lassen sich thermolabile Inlets (bsp. Thermoplaste) beschichten.

Das Reaktionsspritzguß-Verfahren ist an sich bekannt, und wird beispielsweise in dem Buch:

"Saschtiing, Hansjürgen. Kunststoff Taschenbuch,
24. Ausg., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1989,
ISBN 3-446-15385-3"

beschrieben, wobei verschiedene Verfahrensvarianten bekannt sind.

Als reaktiv vernetzende Kunststoffe sind insbesondere Polyurethan-, Polyamin- und Polyurea-Systeme sowie Reaktionsharze bekannt. Wegen Einzelheiten wird auf das Buch

"Domininghaus, Hans. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften,
4. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1992"

verwiesen.

Im übrigen ist das Glasinlet nach Fig. 2 analog demjenigen nach Fig. 1 geformt, weswegen auch die gleichen Bezugszeichen verwendet werden.

Anstelle eines Crimprandes können die Glasinlets auch ein DIN-Glasgewinde GL 45 K für einen Schraubverschluß besitzen.

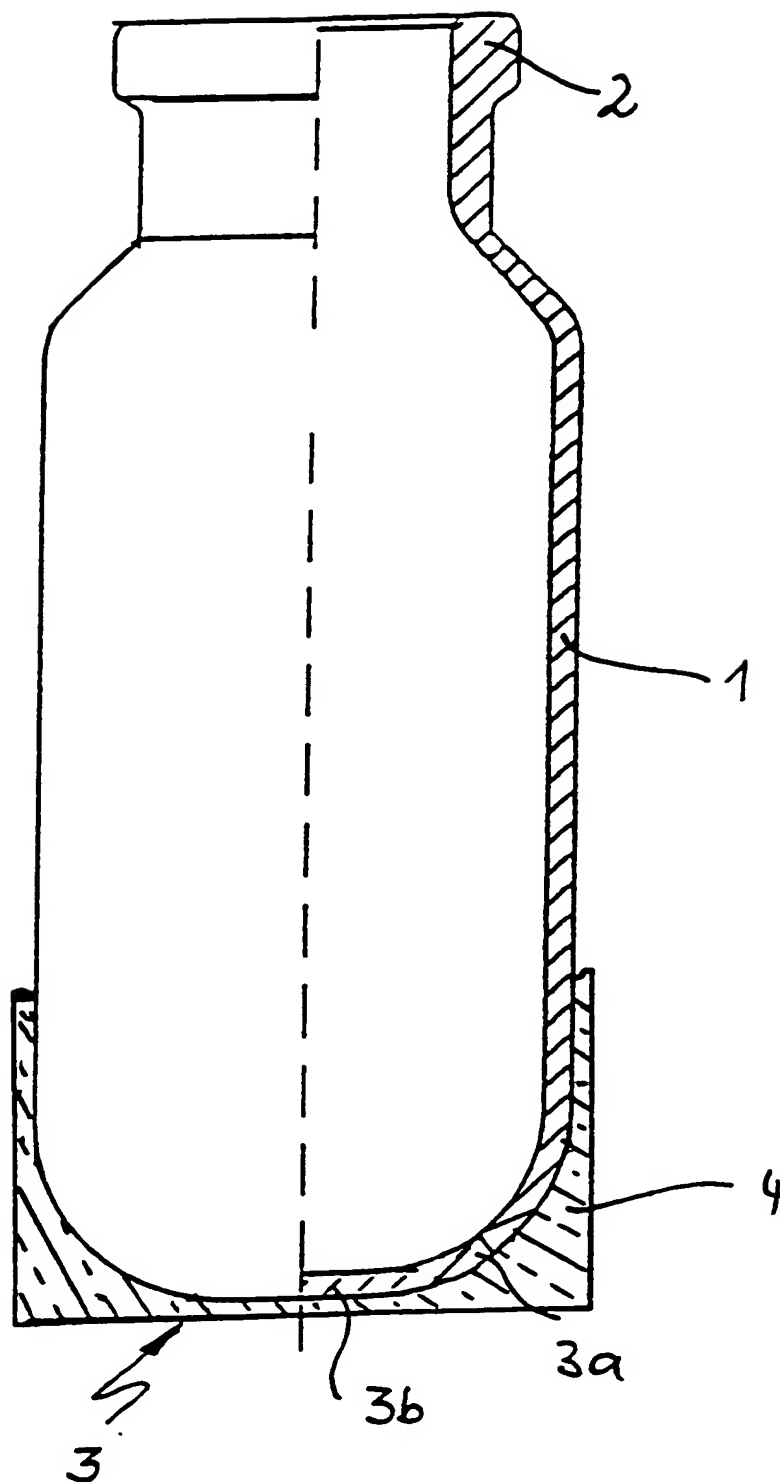
Über den beschriebenen Medizinbereich hinaus können die Glasbehälter auch zur Aufbewahrung von versprühbaren Kosmetikprodukten und zur Aufbewahrung/Aufbereitung von Getränken eingesetzt werden.

So eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zum Ummanteln von Glasflaschen für die Herstellung von kohlesäurehaltigem Mineralwasser beim Einbringen von CO₂ in Leitungswasser. Die notwendige Druckbelastbarkeit beträgt dabei 12 bar, was einen Prüfdruck TRG 300 von 18 bar indiziert. Das Volumen der Flaschen kann typischerweise 0,5 bzw. 0,7 und 1,0 Liter betragen.

7. Behälter nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wandstärke des Glasfläschchens im Bereich von 0,7 mm bis 1 mm, und sein Volumen im Bereich von 5 ml bis 125 ml liegt.
8. Behälter nach einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dicke des Kunststoffüberzuges im Bereich von 1 mm bis 2 mm liegt.
9. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dicke des Überzuges über die Behälterhöhe unterschiedlich ist.
10. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoffüberzug über die Behälterhöhe aus unterschiedlichen reaktiv vernetzenden Kunststoffen besteht.
11. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoffüberzug zumindest in Teilen faserverstärkt ist.
12. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoffüberzug über seinen Querschnitt aus unterschiedlichen reaktiv vernetzenden Kunststoffen besteht oder so aufgebracht ist, daß die integrale Dichte über den Querschnitt variiert, jeweils mit der dichteren, festen Schicht als Außenfläche.
13. Behälter nach einem der Ansprüche 1, 6, 9, oder 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Behältervolumen im Bereich > 125 ml und ≤ 500 ml liegt.
14. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Boden (3) des Behälters nach außen gewölbt ist.

1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2

